

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2002-538275  
(P2002-538275A)

(43) 公表日 平成14年11月12日 (2002. 11. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 F 0 7 0
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	D 4 G 0 6 6
			H 4 J 0 2 6
20/30		20/30	4 J 1 0 0
C 0 8 F 220/06		C 0 8 F 220/06	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-603298(P2000-603298)  
(86) (22) 出願日 平成12年2月26日 (2000. 2. 26)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年9月5日 (2001. 9. 5)  
(86) 国際出願番号 PCT/EP 0 0 / 0 1 6 0 9  
(87) 国際公開番号 WO 0 0 / 5 3 6 6 4  
(87) 国際公開日 平成12年9月14日 (2000. 9. 14)  
(31) 優先権主張番号 1 9 9 0 9 6 5 3. 8  
(32) 優先日 平成11年3月5日 (1999. 3. 5)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, CZ, JP, KR, PL, RU, US

(71) 出願人 シュトックハウゼン ゲゼルシャフト ミ  
ット ベシュレンクテル ハフツング ウ  
ント コンパニー コマンディートゲゼル  
シャフト  
ドイツ連邦共和国 クレーフェルト ベツ  
ケルフアード 25  
(72) 発明者 メーテンス, リヒャルト  
ドイツ連邦共和国, クレーフェルト デー  
-47803, ダーレルディーク 116アー  
(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性液体および血液を吸収する粉末状の架橋吸収性ポリマー、その製造方法および使用

(57) 【要約】

本発明は、吸収に使用可能であって、酸基を有して部分的に中和され、モノエチレン性不飽和モノマーを主原料とし、特に膨潤状態における液体輸送能力について改善された特性を示す架橋ポリマーに関する。このポリマーはその後、ポリオール以外の有機架橋剤化合物と水溶液で塩の形で供給されるカチオンとから成る組み合わせによってその表面を架橋される。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 表面に二次架橋を施されており、水、水性または漿液系の流体ならびに血液を吸収し、

a) 55～99.9重量%の、酸基を含んで少なくとも25モル%が中和されており、重合されているエチレン性不飽和モノマーと、

b) a) と共重合可能であって、重合されているエチレン性不飽和0～40重量%のモノマーと、

c) 0.1～5.0重量%の一種または二種以上の重合されている架橋剤と、

d) 0～30重量%の水溶性ポリマー、

から構成され、a)～d)の重量の合計が100重量%であるポリマー生成物であって、

e) 前記ポリマー生成物に対して0.01～5重量%の、水溶液状態にある、有機表面二次架橋剤（但し、ポリオールを除く。）と、

f) ポリマー生成物に対して0.001～1.0重量%の、水溶液状態のカチオン、

で処理され、二次架橋に供されたものであることを特徴とする上記ポリマー生成物。

**【請求項2】** 成分e)が0.1～2.5重量%、好ましくは0.5～1.5重量%、成分f)が0.005～0.5重量%、好ましくは0.01～0.2重量%で使用されることを特徴とする、請求項1に記載のポリマー生成物。

**【請求項3】** 成分e)およびf)のための溶剤として水が単独で使用されることを特徴とする、請求項1または2に記載のポリマー生成物。

**【請求項4】** 成分e)およびf)が共に水溶液で使用されることを特徴とする、請求項1～3に記載のポリマー生成物。

**【請求項5】** 別々または一緒に加えられる水溶液中の水のトータル量がポリマー生成物に対して0.5～10重量%、好ましくは0.75～5重量%、さらに好ましくは1.0～4重量%であることを特徴とする、請求項1～4に記載のポリマー生成物。

**【請求項6】** アルカリまたはアルカリ土類金属、亜鉛、鉄、アルミニウム

、チタン、または他の遷移金属のカチオン、または2種の異なるカチオンの複塩、または塩の混合物、好ましくはアルミニウム塩、が成分f)として使用されていることを特徴とする、請求項1～5に記載のポリマー生成物。

【請求項7】 アルキレンカーボネート、好ましくは環中にC<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>、さらに好ましくはC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>を有するものが成分e)として使用されていることを特徴とする、請求項1～6に記載のポリマー生成物。

【請求項8】 1, 3-ジオキソラン-2-オンがアルキレンカーボネートとして使用され、アルミニウム塩、好ましくは硫酸アルミニウムが塩として使用されていることを特徴とする、請求項6および7に記載のポリマー生成物。

【請求項9】 二次架橋が40℃～300℃、好ましくは80℃～250℃、さらに好ましくは160℃～210℃の温度で実施されることを特徴とする、請求項1～8に記載のポリマー生成物。

【請求項10】 モノマーユニットa)の酸基の少なくとも50%、好ましくは少なくとも75%がカルボキシル基であることを特徴とする、請求項1～9に記載のポリマー生成物。

【請求項11】 モノマーユニットa)がアクリル酸および／またはメタクリル酸由来のものであることを特徴とする、請求項1～10に記載のポリマー生成物。

【請求項12】 スターチおよび／またはポリ(ビニルアルコール)またはそれらの誘導体が成分d)として使用されていることを特徴とする、請求項1～11に記載のポリマー生成物。

【請求項13】 ポリマー生成物が、透過性(SFC)が $70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} / \text{g}$ までのときに、少なくとも $27 \text{ g} / \text{g}$ の保持力(TB)を有することを特徴とする、請求項1～12に記載のポリマー生成物。

【請求項14】 ポリマー生成物が、透過性(SFC)が $70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} / \text{g}$ を超えて $150 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} / \text{g}$ までのときに、少なくとも $25 \text{ g} / \text{g}$ の保持力(TB)を有することを特徴とする、請求項1～12に記載のポリマー生成物。

【請求項15】 ポリマー生成物が圧力下での少なくとも $18 \text{ g} / \text{g}$ の液体

吸収性(AAP0.7)を有することを特徴とする、請求項13または14に記載のポリマー生成物。

【請求項16】 請求項1～15に記載の吸収性ポリマー生成物を製造する方法であって、

- a) 55～99.9重量%の、酸基を含んで少なくとも25モル%が中和されている、エチレン性不飽和モノマーと、
- b) 0～40重量%の、a)と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーと、
- c) 0.1～5.0重量%の一種または二種以上の架橋剤化合物と、
- d) 0～30重量%の水溶性ポリマーと、

の、成分a)～d)の合計が100重量%である混合物がフリーラジカル重合に供され、場合により破碎、乾燥、粉末化、選別処理されること、およびこのポリマー粉末が、

e) 該ポリマー生成物に対して0.01～5重量%の、水溶液状態にある、有機表面二次架橋剤(但し、ポリオールを除く。)と、

f) 該ポリマー生成物に対して0.001～1.0重量%の水溶液状態にあるカチオン、

とで処理され、そこでは、ポリマー粉末の二次架橋が、一緒にまたは別々に存在する成分e)およびf)の水溶液とポリマー粉末との激しい混合が実施されて実施されることを特徴とする上記の方法。

【請求項17】 使用されるポリマー粉末が0.5～25重量%、好ましくは1～10重量%、さらに好ましくは1～8重量%の水分含量を有することを特徴とする、請求項16に記載の方法。

【請求項18】 使用されるポリマー粉末が3000 $\mu$ m未満、好ましくは20～2000 $\mu$ m、さらに好ましくは150～850 $\mu$ mの粒子サイズを有することを特徴とする、請求項16または17に記載の方法。

【請求項19】 成分e)およびf)の水溶液が使用前に20℃～100℃、好ましくは20℃～60℃に加熱されることを特徴とする、請求項16～18に記載の方法。

【請求項20】 二次架橋が40℃～300℃、好ましくは80℃～250

℃、さらに好ましくは160℃～210℃の温度で実施されることを特徴とする、請求項16～19に記載の方法。

【請求項21】 請求項1～15に記載のポリマー生成物の使用であって、水または水性液体の吸収剤として、好ましくは体液を吸収するための構造へ、フォーム化されたおよびフォーム化されていないシート材料に、パッケージ材料に、植物栽培のための構造物に、土壌改質剤として、または活性物質の運搬体（vehicles）としての使用。

【請求項22】 請求項1～15に記載のポリマー生成物の、吸収性挿入物（インサート）の層における専用吸収剤に対する主成分としての使用。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

本発明は、水、水性液体および血液を吸収し、特性、とりわけ保持力が改善され、圧力下での液体保持能力が改善され、液体輸送能力が改善された粉末状の架橋ポリマー（超吸収剤）、および衛生用品と工業分野におけるその製造および吸収剤としてのその使用に関する。

**【0002】**

超吸収剤は多量の水性液体および尿または血液のような体液を吸収して膨潤し、ヒドロゲルを形成し、特定の圧力下でそれらを保持することのできる、非水溶性で架橋されたポリマーである。これらの特徴的性質の結果として、これらのポリマーは主に衛生用品、例えば赤ん坊用のおむつ、失禁用品、またはライナーに組み込んで使用される。

**【0003】**

本質的に、現在において市場で入手可能な超吸収剤は架橋ポリアクリル酸または架橋されたスターチ／アクリル酸グラフト重合体であってカルボキシル基が水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム溶液で部分的に中和されたものである。

**【0004】**

美的理由および環境的見地から、赤ん坊用おむつ、失禁用品およびライナーのような衛生用品の設計は、より小さくかつ薄くなる傾向を増している。衛生用品の一定の保持能力を確保しつつ、上述の要求項目を実現可能にするには、大きな体積をもつフラッフ（fluff）の比率を下げるしかない。その結果として、超吸収剤は液体の輸送および分配に関する機能を荷なうことも必要となり、これらの機能はひと口で透過特性と表現することができる。

**【0005】**

超吸収剤材料の場合、透過性は添加された液体を輸送して、その膨潤状態の中に三次元的に分配する能力として理解されている。膨潤した超吸収剤ゲルでは、このプロセスはゲル粒子間の隙間を通過する毛管現象による輸送を介して生じる。膨潤した超吸収剤粒子を通過しての実際の液体輸送は拡散の法則に従ったものであり、衛生用品が使用されている条件においては、液体の分配に何ら役に立た

ないほど著しく遅いプロセスである。ゲルの安定性が欠如するために毛管輸送のできない超吸収剤材料では、これらの材料を繊維のマトリックスに植え付けることによって粒子間の相互分離が確保され、ゲルの封鎖現象が回避されてきた。新世代のおむつの構造では、吸収剤層は液体輸送をサポートするための繊維材料を少量しか有していないか、または全く有していない。したがって、そこに使用される超吸収剤は膨潤状態において十分に高い安定性をもたなければならず、そうであると膨潤ゲルは毛管空隙を十分な量で有して液体輸送が可能となる。

#### 【0006】

ある面では、高いゲル強度を有する超吸収剤材料を得るためにポリマーの架橋レベルを上げることが可能であるが、これは不可避免的に膨潤容量および保持能力の損失という結果につながる。まったくのところ、特許明細書DE 196 46 484に記載されたような種々の架橋剤とモノマーの最適な組み合わせによれば透過特性を改善することができるが、場合によっては超吸収剤だけでできた層をおむつ構造に取り入れることが可能になるレベルまでは改善できない。

#### 【0007】

さらに、ポリマー粒子の表面二次架橋法を使用することが可能である。いわゆる二次架橋の過程で、超吸収剤粒子表面のポリマー分子のカルボキシル基は、表面近傍の少なくとも2つのカルボキシル基と反応することができる種々の二次架橋剤と反応させられる。ゲル強度を上げることに加えて、圧力下での液体吸収能力が高く改善される。なぜなら、わずかに膨潤したポリマー粒子が相互に付着することによってさらなる液体の吸収を妨げられる、周知のゲル封鎖現象が抑制されるからである。

#### 【0008】

液体吸収性樹脂の表面処理はすでによく知られたものである。分散性を向上させるために、多価の金属カチオンを使用して表面近傍のカルボキシル基のイオン結合型錯体形成をさせることが米国特許4,043,952に提案されている。この処理は場合によっては水を含んでもよい有機溶剤（アルコールおよびその他の有機溶剤）に分散させた多価の金属の塩を使用して実施される。

#### 【0009】

反応性で表面架橋された化合物（アルキレン炭酸塩）を用いて超吸収剤ポリマーを二次処理して圧力下での液体吸収能力を向上させることはDE-A-40 20 780に述べられている。

EP 0, 233, 067には、超吸収剤ポリマー粉体をアルミニウム化合物と反応させることによって得られる、表面で架橋された吸水性樹脂が記載されている。水とジオールの混合液が処理液として使用されるが、これは溶剤として低級アルコールを使用する必要性をなくすことを意図するものである。好ましくは、架橋剤溶液100部が吸収剤100～300部に対して使用される。実施例によると、アルミニウム成分との反応は室温下において実施される。水性の反応媒体に添加されるジオール（例えばポリエチレングリコール400および2000、1, 3-ブタンジオールまたは1, 5-ペンタンジオール）は、大量の水性処理液で処理される間に超吸収剤が凝集するのを阻止するように働く。その後に行なわれる100℃での乾燥操作において溶剤は除去される。こうして処理されたポリマーは十分なレベルの特性ではなく、圧力下での吸収性能の改善は達成されていない。さらに、大量の処理液を使用する処理は、現代の連続的運転プロセスにおいて経済的に実施可能ではない。

#### 【0010】

WO 96/05234には超吸収性ポリマーの製造が記述されており、これによると、反応性の親水性ポリマーまたは反応性の有機金属化合物を少なくとも二官能性の架橋剤と100℃未満で反応させることによって、少なくとも10重量%の水分を含む吸収剤粒子表面に架橋された層が形成される。このポリマー生成物は吸収性、ゲル強度および透過性についてよくバランスのとれた相関関係を有するといわれるが、測定値は非常に貧弱な評価基準にしたがって判定されている。例えば、吸収性および透過性は何ら圧力負荷をかけることもなく測定されている。よく知られているこの方法の1つの欠点は溶剤とポリイミン、アルコキシ化シリコンまたはチタン化合物のような毒性的に危険な架橋剤、およびエポキシド（好ましいものと記載されている）を使用していることである。

#### 【0011】

WO 95/22356およびWO 97/12575においては、有機溶剤



中のアミノポリマーで市場に出回っている超吸収剤製品を適切に処理することにより、透過性と液体輸送性の特性改善が達成されている。毒物学的に危険なポリアミンおよびポリイミンを使用することに加えて、そこで述べられている方法の重大な欠点はポリマーの処理に必要な有機溶剤を大量に使用することである。工業生産は安全性の見地および付随するコストによって排除されるものである。上記処理薬剤の毒物学的危険性に加えて、二次架橋の高温下においてそれらが分解し易い傾向を有することもまた考慮に入れるべきである。このことは、その他の事象の中でも特に吸収剤粒子の黄変色に見ることができる。

#### 【0012】

以上に述べた技術水準からは、圧力下において高い保持能力と液体吸収性能を維持しながら、この二次架橋段階透過性も劇的に増大させることが可能であると見做されることはできない。

#### 【0013】

したがって本発明の目的は、兼備する特性として、圧力下で高い吸収能力をもつだけでなく、通常は背反的な特性である高い保持能力と良好な透過性を合わせもつ、すなわち少なくとも  $25 \text{ g/g}$  以上の保持力値に加えて少なくとも  $30 \times 10^{-7}$ 、好ましくは少なくとも  $50 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$  の SFC 値を有する、というレベルで特性を兼備する超吸収性ポリマーを提供することにあつた。とりわけ、非常に高い比率で超吸収剤を有する極薄型おむつの構造に使用することに特に適した超吸収性ポリマーを提供することが目的であつた。特に、 $25 \text{ g/g}$  以上の保持力値と  $70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$  を超える SFC 値の透過性を有するポリマーが本件では必要とされる。

#### 【0014】

本発明のまた別の目的は、これらの超吸収性ポリマーのために簡単、経済的そして安全に実施可能な製造方法を見出し、定常的な製造品質を供給し、特に溶剤の使用量を少なくし、可能な限り有機溶剤を回避することであつた。加えて、毒物学的に危険な物質を使用せずにこれらの方法は実施可能とならねばならない。

#### 【0015】

本発明の目的は、表面を二次架橋処理され、血液だけでなく、水、水性流体ま

たは漿液系流体を吸収し、

a) 55～99.9重量%、好ましくは70～90重量%の、酸基を含み少なくとも25モル%が中和されており、重合されているエチレン性不飽和モノマーと

b) 0～40重量%、好ましくは0～20重量%の、a)と共重合可能で重合されているエチレン性不飽和ポリマーと、

c) 0.1～5.0重量%、好ましくは0.1～3重量%の、一種または2種以上の重合されている架橋剤と、

d) 0～30重量%、好ましくは0～5重量%の水溶性ポリマー、

から構成され、a)～d)の重量の合計が常に100重量%であるポリマー生成物において、

e) 前記ポリマー生成物に対して0.01～5重量%の水溶液の状態にある有機表面二次架橋剤（但し、ポリオールを除く）としての、少なくとも一種のポリオール、および、

f) ポリマー生成物に対して0.001～1.0重量%の、水溶液状態の塩としてのカチオン、

で処理されたものであることを特徴とするポリマー生成物を提供することにより達成される。

#### 【0016】

驚異的なことに、顕著に改善された透過性と高い保持能力を有する超吸収剤樹脂は粒子状の吸収剤樹脂を有機架橋剤（但し、ポリオールを除く）の水溶液でコーティングすることによって得られ、該ポリオールは表面近傍において、塩成分のカチオンの存在下で40～300℃に加熱されて、表面近傍の分子の基、好ましくはカルボキシル基と反応するのであった。

#### 【0017】

まったく予期しなかったが、本発明の二次架橋剤成分を組み合わせた水溶液により所望結果が得られる。即ち、圧力下においてさえも高い保持能力を有し、同時に優れた透過性を有する超吸収剤樹脂が提供される。有機二次架橋剤水溶液と塩の水溶液を加熱して連続して別々に使用すると、いずれの場合も、比較できるほ

どの良好な製品特性を得る結果には至らない。

#### 【0018】

アルキレンカーボネート (alkylene carbonates) のような有機二次架橋剤を水溶液で単独使用すると、高い保持能力、高いゲル強度および圧力下での高い吸収能力を有する製品を得る結果となる。しかしながら、膨潤状態における透過性の顕著な増大は、重合中にポリマーをそれに応じた高いレベルまで架橋させるか、またはより強力な二次架橋（二次架橋剤の量を増やすかまたはより厳密な条件にする）とそれに付随する保持能力の損失によってのみ達成可能である。

#### 【0019】

同様に、高い正電荷密度のカチオンを使用して単独に二次架橋だけを行うことは望ましい特性を兼備するポリマー生成物を得る結果とはならないであろう。特に、圧力下における満足できる液体吸収値および良好な透過性を得ることはできない。その結果、多価のカチオンだけで超吸収剤ポリマーを処理することは液体吸収速度を増加させることが可能なだけである。膨潤状態における圧力下の安定性または液体輸送特性さえも改善されない。

#### 【0020】

本発明によると、ポリマー生成物の表面COOH基と反応する有機の少なくとも二官能性の化合物（但し、ポリオールを除く。）が有機二次架橋剤成分e）として使用されることが好ましい。

#### 【0021】

例えば、これらはアルキレンカーボネート、好ましくは1つの環中にC<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>、より好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>を有するもの、例えば1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、または1, 3-ジオキセパン-1-オン、1, 3-ジオキソラン、

1, 3-ジオキサンであり、1, 3-ジオキソラン-2-オンまたは4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンが好ましい。

#### 【0022】

さらに、アミノアルコール、好ましくは脂肪族アミノアルコール（好ましくは $C_2 \sim C_{10}$ を有するもの）、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミンが二次架橋剤成分e)として使用可能である。その他の適切な有機の二次架橋剤化合物で、しかしながらその毒物学的可能性ゆえに危険と見なさなければならぬものは、ポリエポキシド、例えば多官能性の、好ましくは二官能性のポリオールまたはカルボン酸のポリエポキシドエーテルまたはエステル、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ペンタエリトリールポリグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、1, 4-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、グリシドール；ポリイソシアネート、好ましくはジイソシアネート、例えばトルエン-2, 4-ジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネート；ハロエポキシド、例えばエピクロロおよびエピブromoヒドリンおよび $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン；脂肪族ポリアミン、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリアリルアミン、またはポリエチレンジアミンである。1, 2-エチレンビスオキサゾリンのようなポリオキサゾリン化合物もまた二次架橋剤化合物として使用することができる。

#### 【0023】

有機二次架橋剤成分またはその混合物は、その表面において架橋されるべきポリマー生成物に対して0.01~5重量%、好ましくは0.1~2.5重量%、さらに好ましくは0.5~1.5重量%の量で使用される。

#### 【0024】

本発明によると、塩の水溶液は表面近傍でカルボン酸基を架橋させるための成分f)として使用されることが好ましく、そのアニオンは塩化物、臭化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、または酢酸塩や乳酸塩のような有機アニオンである。これらのカチオンは、好ましくは、一価または多価のカチオンに由来するものであって、一価のそれは、好ましくは、カリウム、ナトリウム、リチウムのようなアルカリ金属からのものであって、リチウムが好ましい。本発明により使用される二価のカチオンは亜鉛、ベリリウム、あるいはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムのようなアルカリ土類金属に由来するものであって、マグネシウムが好ましい。本発明により使用可能な多価のカチオンのその他の例は、アルミニウム、鉄、クロム、マンガン、チタン、ジルコニウム、およびその他の遷移金属のカチオン、ならびにこれらのカチオンの複塩、または上述した塩の混合物である。アルミニウム塩およびミョウバン、および $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 、 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 、または $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 \sim 18H_2O$ のようなそれらの様々な水和物を使用することが好ましい。特に $Al_2(SO_4)_3$ およびその水和物を使用することが好ましい。カチオンに対して計算すると、この塩成分はポリマー生成物に対して0.001~1.0重量%、好ましくは0.005~0.5重量%、さらに好ましくは0.01~0.2重量%の量で使用されることが好ましい。

#### 【0025】

表面架橋の対象となる吸水性ポリマー生成物は、a) 55~99.9重量%の、酸基を有するモノ不飽和モノマーの重合によって得られ、ここではカルボキシル基を含むモノマーが好ましく、例えばアクリル酸、メタクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、またはこれらのモノマーの混合物である。好ましくは、酸基の少なくとも50%、さらに好ましくは少なくとも75%がカルボキシル基である。これらの酸基は少なくとも25モル%が中和され、すなわちそれらはナトリウム、カリウムまたはアンモニウムの塩として存在する。中和の程度は少なくとも50モル%であることが好ましい。特に好ましいものは架橋剤の存在下においてそのカルボキシル基の50~80モル%が中和されたアクリル酸またはメタクリル酸を重合させて得られるポリマー生成物である。

## 【0026】

a) と共重合可能な、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリル酸、ジメチルアミノアルキル(メタ)アクリル酸、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、またはアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドのようなエチレン性不飽和モノマーは0~40重量%の間で、吸収性ポリマー生成物の製造における他方のモノマーb) として使用することができる。これらのモノマーが40重量%を超えるとポリマー生成物の膨潤性能を悪化させる可能性がある。

## 【0027】

少なくとも2つのエチレン状不飽和二重結合を有するか、または1つのエチレン状不飽和二重結合とモノマーa) の酸基に対して反応性を有する1つの官能性基を有するか、または酸基に対して反応性を有する多官能性基を有する化合物はすべて、a) とb) の重合中に存在する架橋剤成分c) として使用できる可能性がある。例を挙げることができる。とすると、メチレンビスアクリルもしくはメタクリルアミド、またはエチレンビスアクリルアミドのような脂肪族アミド；並びにブタンジオールまたはエチレングリコール、ポリグリコール、トリメチロールプロパンのジ(メタ)アクリレートまたはトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(好ましくは1~30モルのアルキレンオキシドでアルコキシ化(好ましくはエトキシ化)されたもの)のジおよびトリアクリル酸エステル、アクリル酸およびメタクリル酸と、グリセロールおよびペンタエリトリールの、並びに好ましくは1~30モルのエチレンオキシドでエトキシ化されたグリセロールおよびペンタエリトリールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルのようなポリオールまたはアルコキシ化ポリオールとエチレン性不飽和の酸との脂肪酸エステル；そしてアリル(メタ)アクリレート、好ましくは1~30モルのエチレンオキシドと反応させたアルコキシ化アリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン、リン酸または亜リン酸のアリルエステルのようなアリル化合物；そしてまた、メタクリルアミドまたはアク

リルアミドのような不飽和アミドのN-メチロール化合物およびそれらから誘導されたエステルのような架橋性モノマーである。上述の架橋剤の混合物もまた使用可能である。架橋性モノマーの比率はモノマー合計量に対して0.1～5重量%、好ましくは0.01～3.0重量%である。

#### 【0028】

部分的または完全にケン化されたポリ（ビニルアルコール）、ポリビニルピロリドン、スターチまたはスターチ誘導体、ポリグリコール、またはポリ（アクリル酸）のような水溶性ポリマー生成物0～30重量%を本発明による吸収性ポリマー生成物に水溶性ポリマーd）として、好ましくは重合により合体させて、含ませることが可能である。これらのポリマーの分子量はそれらが水に溶解する限り重要なものではない。好ましい水溶性ポリマーはスターチおよびポリ（ビニルアルコール）である。本発明の吸収性ポリマー生成物におけるこれらの水溶性ポリマーの好ましい含有量は、成分a）～d）の合計量に対して約1～5重量%、好ましくは0～5重量%である。この水溶性ポリマー、好ましくはポリ（ビニルアルコール）のような合成ポリマーは、重合の対象となるモノマーがグラフト結合する基材として役割りを果たすことも可能である。

#### 【0029】

アゾまたはペルオキシ化合物のような通常の開始剤、レドックス系またはUV開始剤（増感剤）がフリーラジカル重合を開始させるために使用される。

好ましくは、本発明のポリマー生成物は2つの方法によって製造される。

#### 【0030】

第1の方法によると、好ましくはアクリル酸であるところの、部分的に中和されたモノマーa）が、架橋剤および場合により存在してもよい他の成分の存在下で水溶液中のフリーラジカル重合によってゲルに転換される。このゲルはその後破碎され、乾燥され、粉にひかれ、そして所望の粒子サイズに選別される。上記のような溶液重合は連続的またはバッチ方式で実施することができる。濃度条件、温度、開始剤の種類と量についての広範な可能性のあるバリエーションは従来技術の水準に属している。代表的な方法はUS 4,286,082、DE 27 06 135、およびUS 4,076,663の特許公報に記述され、こ

これらの開示を引用に本願に含める。

#### 【0031】

本発明の生成物を製造するために、逆相の懸濁重合液および乳化重合もまた使用可能である。これらの方法によると、モノマーa) (好ましくはアクリル酸)の部分的に中和された水溶液が保護コロイドおよび/または乳化剤を使用して疎水性の有機溶剤中に分散され、フリーラジカル開始剤を使用して重合が開始される。架橋剤はモノマー溶液に溶解して共に計量供給されるかまたは別に添加され、場合により重合中に加えられる。場合により、水溶性ポリマーd) がグラフト結合の基材としてモノマー溶液の成分として加えるか、または油相中に直接的に入れてもよい。その後、この混合物から共沸により水が除去され、ポリマー生成物が濾過され、場合によって乾燥してもよい。架橋は多官能性の架橋剤をモノマー溶液に溶解して重合により取り込ませるか、および/または重合ステップの間に適切な架橋剤をポリマーの官能基に反応させることにより実施することができる。例えば、これらの方法はUS 4,340,706、DE 37 13 601、DE 28 40 010、およびWO 96/05234に記載されており、これらの開示をここに引用して含める。

#### 【0032】

このポリマーゲルは、水分含量が0.5~25重量%、好ましくは1~10重量%、さらに好ましくは1~8重量%となるまで、普通は100~200℃の範囲の温度で乾燥される。

#### 【0033】

本発明による吸収性ポリマー生成物の粒子形状に関する特別な制限はない。このポリマー生成物は逆相懸濁重合によって得られるビーズの形状でも、または溶液重合で得られるゲル塊を乾燥および粉体化することで生じる不規則形状の粒子の形でもよい。通常、粒子サイズは3000 $\mu$ m未満、好ましくは20~2000 $\mu$ mの間、さらに好ましくは150~850 $\mu$ mの間である。

#### 【0034】

本発明による二次架橋剤成分は水溶液の形で適用される。適切な溶剤は水および場合によってはアセトン、メタノール、エタノール、もしくは2-プロパノール



ルのような極性で水混和性の有機溶剤、またはそれらの混合液がある。溶剤成分に関しては、本発明で意味する“水溶液”という用語は、水に加えて他の有機溶剤も含まれ得ることを示している。各二次架橋剤成分の水溶性中の濃度は広い範囲内で変化可能であり、1～80重量%、好ましくは5～65重量%、さらに好ましくは10～40重量%の範囲である。有機二次架橋剤および／または塩成分のための好ましい溶剤は水であって、これはポリマー生成物に対して0.5～10重量%、好ましくは0.75～5重量%、さらに好ましくは1.0～4重量%の量で使用される。

#### 【0035】

有機二次架橋剤および塩成分が水溶液中で存在する場合、両成分の可溶量は塩析効果によって制限され、組成に応じて適合化されねばならない。爆発を回避するための安全上の理由から有機溶剤の量はできる限り低く保たねばならないので、水／有機溶剤／有機二次架橋剤化合物／塩成分の安定な混合相は化合物の濃度をどのようににしても達成することはできない。例えば、好ましい溶液は重量にして水が1.5～3重量部、有機二次架橋剤化合物が0.5～1重量部、無機塩が0.4～0.6重量部で構成される。通常、使用される溶剤の合計量はポリマー生成物に対して0.5～12重量%、好ましくは1～7重量%、さらに好ましくは1～5重量%の範囲である。

#### 【0036】

水と上述の有機溶剤のほかに、無機もしくは有機の酸のような他の可溶化剤または錯化剤も、ポリマー生成物に適用する液体の量を削減するために使用することができる。

#### 【0037】

成分e) およびf) の両成分の溶解度に応じて、溶液はポリマー生成物に適用される前に20～100℃、好ましくは20～60℃に加熱される。ポリマー生成物における両成分の均一な分布が確保されるならば、有機二次架橋剤の溶液と塩成分の溶液を、別々であっても同時に計量供給してもよく、材料はそれに引き続いて熱処理を受ける。1つの単一溶液がポリマー生成物に適用され、そこに両方の成分が溶解していることが好ましい。

## 【0038】

二次架橋剤溶液は徹底的にポリマー粒子と混合する必要がある。二次架橋剤溶液を適用するための適切な混合装置は、例えば、Patterson-Kelly型ミキサー、DRAIS型乱流ミキサー、Loedige型ミキサー、Ruberger型ミキサー、スクリュミキサー、パンミキサー、および流動床ミキサー、並びに、回転刃を使用してポリマー粉体を高速振動数で混合する連続動作型の垂直ミキサー（Schugi型ミキサー）である。ポリマー生成物の製造の間において特定のプロセスステップ内にあるポリマー生成物をコーティングすることもまた可能である。この目的のためには、逆相懸濁液重合が特に適している。

## 【0039】

いったん二次架橋剤溶液がポリマー粒子と混合されると、二次架橋反応は40～300℃、好ましくは80～250℃、さらに好ましくは160～210℃の範囲の温度で実施されることが好ましい。追加の加熱を行う最適時間は単一種からなる架橋剤各々について少しのテストで容易に決定することが可能であり、超吸収剤の所望の特性パターンが熱により損傷され、破壊される点により制限される。この熱処理は通常の乾燥器またはオーブンで実施することが可能であり、例を挙げると、ロータリーチューブ乾燥器、流動床乾燥器、ディスク乾燥器、ブレード乾燥器、または赤外線乾燥器である。

## 【0040】

本発明のポリマーはよく知られた方法によって、連続的またはバッチ方式で、工業的規模で製造可能である。

## 【0041】

本発明によるポリマー生成物は広範な応用分野で使用可能である。例えば、ライナー、おむつまたは傷口手当て用品に使用されると、それらは多量の経血、尿、またはその他の体液を急速に吸収する性質を示す。本発明による超吸収剤は圧力下においてさえ吸収した液体を保持し、加えて、その膨潤状態の構造内に追加の液体を分配することができるので、フラッフのような親水性の繊維状材料に対して、これまで可能であったよりも高濃度でそれらを使用することが特に好ましい。それらはおむつの構造内部でフラッフの量をゼロにして均質な超吸収剤層と

して使用することに適しており、それにより特に薄型のおむつが可能になる。さらに、このポリマーは成人用の衛生用品（失禁用品）に使用することに適している。

#### 【0042】

本発明によるポリマーは、例えば紙、フラッフまたは合成繊維に混ぜ込むことによって、または紙、フラッフまたは不織布製の基材の間に超吸収剤を分散させることによって、または支持材料中に加工処理してウェブを形成することによって、ほとんどの多様な目的に適した吸収性製品にも使用することができる。加えて、本発明のポリマーは水性液体を吸収しなければならないあらゆる場合に、例えばケーブルの外殻内、食品のパッケージ内、植物栽培の農業分野において貯水器として、および環境への放出を遅らせながら行なう機能を有する活性物質の運搬体として使用される。

#### 【0043】

驚異的なことに、本発明による超吸収剤は透過性における顕著な改善、すなわち膨潤状態での液体輸送の改善を示す。少なくとも  $27 \text{ g/g}$  の保持力 (TB) において、透過性の数値 (SFC) が  $70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$  までのポリマー生成物が得られ、好ましくはこのポリマーは、少なくとも  $25 \text{ g/g}$  の保持力において  $70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$  を超える値から  $150 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$  以上の SFC 値を有する。これらの優れた SFC および保持力値に加えて、本発明のポリマーは少なくとも  $18 \text{ g/g}$  の圧力下での液体吸収測定値 (AAP<sub>0.7</sub>) を示す。

#### 【0044】

非常に高い SFC 値、高い保持力および圧力下での高い吸収性という卓越した特性を兼備した本発明の製品は、毒物学的に危険な物質を使用することなしに製造可能である。

#### 【0045】

以下に述べる実施例から分かるように、本発明による二次架橋は種々の化学構造を有する多様なポリマー製品に応用可能である。こうして、特殊な架橋剤の組み合わせ、モノマーまたは少なくともわずかに透過性を上げるためにポリマー

製品製造の間の初期ステージで行なう高価な二次処理工程を頼みにする必要はもはやなくなる。

【0046】

[テスト方法]

本発明の吸収性ポリマー生成物の特徴を示すために、保持力(TB)、圧力下での吸収性(AAP)および膨潤状態における0.9%生理食塩水溶液についての透過性(SFC)が測定される。

【0047】

a) 保持力はティーバッグ法に従って測定され、3回の測定の平均値として与えられる。約200mgのポリマー生成物をティーバッグ内にとり付け、0.9%NaCl溶液中に30分間浸漬する。引き続いて、このティーバッグを遠心機(直径23cm、毎分1,400回転)で3分間遠心力をかけ、秤量する。空試験値としては吸水性ポリマーを含まないティーバッグについて操作を行なう。

保持力=(最終重量-空試験値)/初期重量[g/g]

【0048】

b) 圧力下での液体吸収性(EP 0,339,461によるAAPテスト)

圧力下(圧力荷重50g/cm<sup>2</sup>)での吸収性はEP 0,339,461(7ページ)に記載の方法に従って判定する。約0.9gの超吸収剤を網目スクリーンの底を有するシリンダー内に秤量する。均一に広げた超吸収剤の層にピストンで50g/cm<sup>2</sup>の圧力を加える。その後、前もって計量したこのシリンダーを、0.9%NaCl溶液を入れたトレーに配置したガラスフィルタープレートの上に設置する。該トレーをシリンダーに配置するとき、前記NaCl溶液の液面レベルはフィルタープレートの高さに正確に一致している。このシリンダーユニットに0.9%NaCl溶液を1時間吸収させた後に再度計量し、AAPを以下のように算出する。

【0049】

AAP=最終重量(シリンダーユニット+超吸収剤)-初期重量(シリンダーユニット+浸潤した超吸収剤)/超吸収剤初期重量

【0050】

## c) 膨潤状態での透過性 (WO 95/22356によるSFCテスト)

0.9 gの超吸収剤を網目スクリーンの底を有するシリンダー内に秤量し、網目スクリーン表面に注意深く広げる。この超吸収剤材料をJAYCO合成尿〔組成：塩化カリウム2.0 g、硫酸ナトリウム2.0 g、リン酸二水素アンモニウム0.85 g、リン酸水素アンモニウム0.15 g、塩化カルシウム0.19 g、塩化マグネシウム0.23 gを無水塩として蒸留水1 lに溶解〕中で1時間、圧力20 g/cm<sup>2</sup>にて膨潤させる。超吸収剤の膨潤高さを検出した後、一定の流体静力学的圧力で0.118 MのNaCl溶液を水平にしたリザーバー容器から膨潤したゲル層を通して流す。測定の間、膨潤したゲル層は特殊な網目スクリーンのシリンダーでカバーされ、これによりゲル上での0.118 MのNaCl溶液の均一な分布と、測定中のゲル層構造の(20~25℃で測定した)一定した状態が確保される。膨潤した超吸収剤に作用する圧力はなお20 g/cm<sup>2</sup>である。コンピュータと目盛り尺を使用し、ゲル層を通過する液量を時間の関数として、20秒の間隔をおいて10分間検出する。膨潤ゲル層を通過する流速(g/s)は、勾配の外挿と2~10分の流速における時間t=0に対する中心判定による回帰分析を使用して判定する。SFC値(K)は以下のように算出される。

【0051】

【数1】

$$K = \frac{F_s(t=0) \times L_0}{r \times A \times \Delta P} = \frac{F_s(t=0) \times L_0}{139506}$$

【0052】

ここで、

F<sub>S</sub>(t=0) : 流速で g/sL<sub>0</sub> : ゲル層の厚さで cmr : NaCl溶液の密度 (1.003 g/cm<sup>3</sup>)A : 測定用シリンダー内にあるゲル層の上側面積 (28.27 cm<sup>2</sup>)ΔP : ゲル層に加わっている流体静力学的圧力 (4920 ダイン/cm<sup>2</sup>)K : SFC値 [cm<sup>3</sup> · s · g<sup>-1</sup>]

## 【0053】

ティーバッグ保持力およびSFC値からの数字の形式的な足し算は、未処理の超吸収剤粉末またはよく知られた方法で表面二次架橋を施された製品と比較して、本発明のポリマー生成物におけるこれらの特性の組み合わせの突然の上昇を例証的に説明している。本発明による生成物では、前記数字はこれら2つの値のうちの一方の高い寄与（例えば、高いTB保持力と低いSFC値、またはその逆）によって生まれるものではない。

## 【0054】

## 【実施例】

実施例および比較例では、二次架橋の表面処理に使用するそれぞれの粉末は150 $\mu$ mから850 $\mu$ mの粒子サイズに選別された。

## 【0055】

## 【実施例1】

溶液重合により得られ、アクリル酸に対して0.7重量%量のポリエチレングリコールジアクリレートで架橋され、70モル%が中和されてナトリウム塩として存在しているポリアクリル酸を、乾燥および粉碎した後に選別して150～850 $\mu$ mの粒子サイズのものとした（粉末A）。100gの粉末Aを1gの1,3-ジオキソラン-2-オン、3gの水、および0.5gの硫酸アルミニウム18水和物の溶液と激しく攪拌して混合し、その後に180℃に熱したオーブンで30分間加熱した。

比較のため、100gの粉末Aを1gの1,3-ジオキソラン-2-オンおよび3gの水の溶液と混合し、その後に180℃に熱したオーブンで30分間加熱した（比較例1、DE 40 20 780による。）。

さらに比較のため、100gの粉末Aを3gの水および0.5gの硫酸アルミニウム18水和物の溶液と混合し、その後に180℃に熱したオーブンで30分間加熱した（比較例2）。

## 【0056】

## 【表1】

生成物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
粉末A	33.5	8.5	0	33.5
実施例1	29.0	23.5	70	99
比較例1	29.0	24.5	15	43
比較例2	32.5	11	0	32.5

## 【0057】

## 〔実施例2～6〕

ポリエチレングリコールジアクリレートの量を変えてフリーラジカル重合により得た5種類の粉末状ポリアクリル酸（粉末B, C, D, EおよびF。各100g）であって、70モル%がナトリウム塩として存在するものを、乾燥および粉碎した後に150～850 $\mu$ mに選別し、1gの1,3-ジオキソラン-2-オン、3gの水および0.5gの硫酸アルミニウム18水和物の溶液と激しく攪拌して混合し、その後に180℃に熱したオーブンで30分間加熱した。

## 【0058】

## 【表2】

生成物	T B [g/g]	架橋剤 重量%/AA*	AA P <sub>0.7</sub> [g/g]	S F C [10 <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> . s/g]	T B + S F C
粉末B	30	1.1	12	0	30
実施例2	26.5		22.5	110	136.5
粉末C	32.5	0.8	10	0	32.5
実施例3	29		23.5	65	94
粉末D	35	0.6	11.5	0	35
実施例4	30		23	55	78
粉末E	29	1.15	12	0	29
実施例5	25.5		24	150	179
粉末F	38	0.45	9	0	38
実施例6	31		24.5	45	76

\* アクリル酸

# 【0059】

〔実施例7～11〕

前記モノマー水溶液中のアクリル酸（AA）（予め70モル%が中和されたもの）の含有量を変化させ（22～30重量%、表参照）、架橋は、2種類の架橋剤トリアリルアミンおよびポリエチレングリコールジアクリレートの混合物をアクリル酸に対して0.7重量%で使用して実施する製造方法を用いて5種類の架橋ポリアクリル酸（粉末E～I）を得た。このポリマー生成物を乾燥および粉碎した後、150～850 $\mu$ mの粒子サイズに選別し、各粉末100gを、

a) 1gの1, 3-ジオキソラン-2-オン、2.5gの水および0.5gの硫酸アルミニウム14水和物の溶液と激しく攪拌して混合し、その後に175℃に熱したオーブンで60分間加熱した（実施例7～11）か、あるいは

b) 1gの1, 3-ジオキソラン-2-オンと3gの水の溶液と激しく攪拌して混合し、その後に175℃に熱したオーブンで60分間加熱した（比較例3～7



)。

## 【0060】

【表3】

生成物	重量% AA	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
粉末E	30	36.5			
実施例7		30	23.5	40	70
比較例3		30	24	22	52
粉末F	28	36			
実施例8		29.5	24.5	52	81.5
比較例4		30	25.5	25	55
粉末G	26	35.5			
実施例9		29	25	62	91
比較例5		30	25	15	45
粉末H	24	36			
実施例10		29.5	24	60	89.5
比較例6		30	24.5	25	55
粉末I	22	35			
実施例11		29.5	25.5	88	117.5
比較例7		30	25.5	24	54

## 【0061】

〔比較例8～13〕

20gのポリマー粉末(I)および(M)、Favor(登録商標)SXM6860(比較例14参照)を下記の溶液/分散液と共に68℃にて1時間加熱した。冷却の後、このポリマーを濾取し、乾燥オーブン中で80℃で1時間乾燥した(US 4,043,952参照)。

## 【0062】

粉末(I) +

- a) 60 gのメタノール／水（90：10）中0.7 gの酢酸亜鉛（比較例8）  
 b) 60 gのメタノール中0.18 gの塩基性酢酸アルミニウム（水酸化アルミニウム酢酸塩）（比較例9）；  
 c) 60 gのメタノール／水（90：10）中0.1 gの $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$ （比較例10）。

## 【0063】

粉末（M）（Favor（登録商標）SXM6860）＋

- a) 60 gのメタノール／水（90：10）中0.7 gの酢酸亜鉛（比較例11）。  
 b) 60 gのメタノール中0.18 gの塩基性酢酸アルミニウム（水酸化アルミニウム酢酸塩）（比較例12）。  
 c) 60 gのメタノール／水（90：10）中0.1 gの $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$ （比較例13）。

## 【0064】

【表4】

生成物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
比較例8	31.5	8	0	31.5
比較例9	32	8	0	32
比較例10	31	9	0	31
比較例11	30.5	22	4	34.5
比較例12	31	22	5	36
比較例13	31	22	5	36
実施例9	29	25	62	91

## 【0065】

## 〔比較例14〕

100 gのFavor（登録商標）SXM6860（Stockhausen GmbH & Co. 社の市販製品、二次表面架橋ポリアクリル酸）を2.5 g

の水と0.5gの硫酸アルミニウム14水和物の溶液と激しく攪拌して混合し、その後に180℃に熱したオーブンで30分間加熱した。

【0066】

【表5】

生成物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
粉末M	31.5	25.5	5	36.5
比較例14	27	21.5	15	42

【0067】

〔実施例12～13〕

天然のワックス・コーンスターチを粉末化したもの（4201のCerestar SS）またはポリ（ビニルアルコール）を含むポリアクリル酸（Mowiol（登録商標）5/88）で70モル%中和したもの各100g（粉末N、5%スターチ、および粉末O、3.5%PVA）用意し、

a) 1gの1,3-ジオキソラン-2-オン、2.5gの水および硫酸アルミニウム14水和物の溶液と激しく攪拌して混合し、その後に170℃に熱したオーブンで90分間加熱した（実施例12および13）；

b) 1gの1,3-ジオキソラン-2-オンと3gとの水の溶液と激しく攪拌して混合し、その後に180℃に熱したオーブンで30分間加熱した（比較例15および16）。

【0068】

【表6】

生成物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
粉末N	28			
実施例12	24	22.5	115	139
比較例15	24	23	38	62
粉末O	36			
実施例13	30	23	51	81
比較例16	30	24.5	20	50

## 【0069】

## 〔実施例14〕

70%がナトリウム塩として存在するアクリル酸と2重量%のメトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル(17EO)の架橋された粉末状の共重合体(粉末P)100gを、1gの1,3-ジオキソラン-2-オン、2.5gの水および0.5gの硫酸アルミニウム14水和物と激しく攪拌して混合し、その後に175℃に熱したオーブンで60分間加熱した。

比較のため、この粉末100gを1gの1,3-ジオキソラン-2-オンおよび3gの水の溶液と混合し、その後に175℃に熱したオーブンで60分間加熱した(比較例17)。

## 【0070】

## 【表7】

生成物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
粉末P	35			
実施例14	28.5	24	100	128.5
比較例17	28	25	25	53

## 【0071】

## 〔実施例15~17〕

フリーラジカル溶液重合（二官能性架橋剤としてのポリエチレングリコールジ  
 アクリレートをも、0.8重量%、0.7重量%および1.1重量%含有）によって  
 得られ、70モル%までがナトリウム塩として中和されて存在するポリアクリル  
 酸を乾燥および粉碎した後、150～850 $\mu$ mに選別した（粉末C、粉末Q、  
 粉末S）。これらの粉末のそれぞれ一種を80kg/hでブレードミキサーに供  
 給し、1,3-ジオキソラン-2-オン、水および硫酸アルミニウム18水和物  
 （1部/2.5部/0.5部）の溶液4重量%と混合する。該処理液を2流体ノ  
 ズルを使用してミキサー中で細かく分散して適用する。

熱処理のため、80kg/hの混合液を、スチームによって186℃まで加熱  
 されたディスク形状の回転混合素子を有する乾燥器中に連続的に秤量供給する。  
 その後、混合物は流動床中で空気で冷却する。

【0072】

【表8】

生成物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
粉末C	32.5	10	0	32.5
実施例15	28.0	24.0	112	140
実施例16	23.5	21.5	188	211.5
実施例17	30	23.5	55	85

【0073】

【実施例18】

架橋ポリアクリル酸（粉末C）であって70モル%がナトリウム塩として中和  
 された粉末状のもの100gを乾燥および粉碎した後、150～850 $\mu$ mに選  
 別し、1gの1,3-ジオキソラン-2-オン、3gの水および0.7gの塩化  
 アルミニウム6水和物の溶液と激しく攪拌して混合し、その後、180℃に熱し  
 たオーブンで30分間加熱した。

【0074】

【表9】

生成物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
粉末C	32.5	10	0	32.5
実施例18	29.5	23.0	62	91.5

## 【0075】

## 〔実施例19〕

粉末状の架橋ポリアクリル酸（粉末C）であって70モル%がナトリウム塩として中和されたもの100gを乾燥および粉砕した後に150～850μmに選別し、1gの1,3-ジオキソラン-2-オン、3gの水および0.7gの塩化第二鉄6水和物の溶液と激しく攪拌して混合し、その後に180℃に熱したオーブンで30分間加熱した。

## 【0076】

## 【表10】

生成物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
粉末C	32.5	10	0	32.5
実施例19	29	22.5	46	75

## 【0077】

## 〔実施例20および21〕

粉末状の架橋ポリアクリル酸（粉末T）であって70モル%がナトリウム塩として中和されたもの100gを乾燥および粉砕した後に150～850μmに選別し、1gの1,3-ジオキソラン-2-オン、3gの水および0.1gの酢酸カルシウム水和物（実施例20）または酢酸マグネシウム4水和物（実施例21）の溶液と激しく攪拌して混合し、その後に185℃に熱したオーブンで30分間加熱した。

## 【0078】

## 【表11】

生成物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
粉末T	31.5	10	0	31.5
実施例20	28.5	23.5	40	68.5
実施例21	29.0	24	42	71

## 【0079】

## 〔実施例22～27〕

異なるレベルに架橋された2種の粉末状ポリアクリル酸（粉末AおよびC、各100g）であって70モル%がナトリウム塩として中和されたものを乾燥および粉砕した後に150～850 $\mu$ mに選別し、表に示した量の1,3-ジオキソラン-2-オン、水および硫酸アルミニウム18水和物の溶液と激しく攪拌して混合し、その後、示したような温度および時間でオーブン中で加熱した。

## 【0080】

【表12】

生成物	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ** [g]	EC* [g]	H <sub>2</sub> O [g]	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+ SFC	T/t [°C/m in]
粉末A				33.5	9	0	33.5	
実施例22	0.4	1	2.25	29	23	62	91	175/60
実施例23	0.45	0.75	2.5	29	22.5	65	94	180/40
実施例24	0.75	0.75	2.5	29.5	22	121	150.5	180/30
粉末C				32.5	10	0	32.5	
実施例25	0.3	1	2.5	31	23.5	72	103	180/30
実施例26	0.5	1	1.0	30	23	94	124	170/60
実施例27	0.8	0.7	2.2	27	21	150	177	180/30

\* 1,3-ジオキソラン-2-オン

\*\* Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>×18H<sub>2</sub>O

## 【0081】

## 〔実施例28および29〕

粉末状の架橋ポリアクリル酸（粉末U）であって70モル%がナトリウム塩として中和されたもの100gを一度に乾燥および粉碎した後に150～850 $\mu$ mに選別し、表に示した組成の溶液と激しく攪拌して混合し、その後、下記に示したような状態のオープン中で加熱した。

## 【0082】

【表13】

生成物	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^{**}$ [g]	EC* [g]	$\text{H}_2\text{O}$ [g]	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+ SFC	T/t [°C/min]
粉末U				31	11	0	30	
実施例28	0.5	0.5	3	28	23.5	43	71	180/30
実施例29	0.5	0.5	3	28	23	33	61	120/30
比較例18		0.5	3	28.5	24	12	40.5	180/30
比較例19		0.5	3	28	24	9	37	120/30

\* エチレングリコールジグリシジルエーテル

\*\*  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$

## 【0083】

上記の実施例は、本発明のポリマー生成物の膨潤状態における、SFC値で特徴づけられる透過性が顕著に改善されることを示している。高い透過性であるにもかかわらず、他の2つの関連パラメータ、すなわちティーバッグ保持力と圧力下における液体吸収性（AAP<sub>0.7</sub>）は高いレベルにある。高い保持能力、圧力下における良好な液体吸収性および膨潤状態における高い透過性を含む特性の適切な兼備は、有機の二次架橋剤と硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化鉄、酢酸マグネシウムまたはカルシウムのような無機塩成分とを組み合わせ使用して処理し、コーティングされたポリマー製品を加熱することによってのみ達



成することができることも実証された。塩成分の単独使用（比較例2および8～10）、または有機の二次架橋剤の単独使用（比較例1、3～7、および15～17）は所望の特性パターンを得る結果とはならない。すでに表面二次架橋を受けたポリマー生成物をアルミニウム塩で追加的に処理しても透過性は所望のように有意に改善されない（比較例11～14）。それよりむしろ、保持能力と圧力下での液体吸収能力の悪化に留意すべきである。比較例で述べ、各場合ごとに記述した特許から引用された表面処理は、本発明の生成物に匹敵する超吸収剤に近い結果にすらならない。さらに、多量の水溶液または有機溶剤を使用してポリマー生成物をコーティングするとき、方法の実施可能性の点で重大な問題（材料の凝集塊、および排気しなければならない多量の有機性蒸気）が発生するであろう。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J3/24 C08F8/00 //C08L101:14		International Application No. PCT/EP 00/01609
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 4, 28 July 1997 (1997-07-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 51534, XP002142564 abstract & DATABASE WPI Week 9729 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-316703 & JP 09 124879 A (SANYO CHEM IND LTD), 13 May 1997 (1997-05-13) abstract	1,5,6, 11,16,21
Y	EP 0 233 067 A (SEKISUI PLASTICS) 19 August 1987 (1987-08-19) cited in the application claims 1-4,11,12	1,6,16, 21
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 July 2000		Date of mailing of the international search report 01/08/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentien 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx 01 651 epo rd, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hallemesch, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/EP 00/01609

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 574 260 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 15 December 1993 (1993-12-15) claims 1,11,17 page 10, line 51 -page 11, line 29 examples 23-29,42-48	1,6,16, 21
A	DE 40 20 780 C (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 29 August 1991 (1991-08-29) cited in the application claims 1-14	1,3,7, 9-12,16, 18-21
A	US 5 314 420 A (SMITH SCOTT J ET AL) 24 May 1994 (1994-05-24) claims 1,10,11 column 8, line 3 - line 45 column 10, line 20 - line 57	1,7
A	DE 35 03 458 A (ARAKAWA CHEM IND) 8 August 1985 (1985-08-08) claims 1,4,7,8 page 8, line 19 -page 9, line 23	1,6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01609

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0233067 A	19-08-1987	CA 1280398 A	19-02-1991
		DE 3762418 D	31-05-1990
		JP 1872512 C	26-09-1994
		JP 63270741 A	08-11-1988
		KR 9400965 B	07-02-1994
		US 4771105 A	13-09-1988
EP 0574260 A	15-12-1993	JP 6122707 A	06-05-1994
		DE 69323652 D	08-04-1999
		DE 69323652 T	09-09-1999
		EP 0878488 A	18-11-1998
		JP 6056931 A	01-03-1994
		KR 165136 B	20-03-1999
DE 4020780 C	29-08-1991	AT 140870 T	15-08-1996
		AU 649240 B	19-05-1994
		AU 6889491 A	23-01-1992
		CA 2086002 A	30-12-1991
		DE 59010437 D	05-09-1996
		DK 536128 T	30-12-1996
		WO 9200108 A	09-01-1992
		EP 0536128 A	14-04-1993
		ES 2053426 T	01-08-1994
		FI 925892 A	28-12-1992
		HU 63345 A	30-08-1993
		JP 2816348 B	27-10-1998
		JP 5508425 T	25-11-1993
		KR 9710058 B	20-06-1997
		LT 962 A	27-03-1995
		LV 10584 A	20-04-1995
		LV 10584 B	20-06-1996
		RU 2106153 C	10-03-1998
		US 5409771 A	25-04-1995
US 5314420 A	24-05-1994	DE 69401325 D	13-02-1997
		DE 69401325 T	14-08-1997
		EP 0644207 A	22-03-1995
		JP 7185331 A	25-07-1995
		US 5399591 A	21-03-1995
		US 5451613 A	19-09-1995
DE 3503458 A	08-08-1985	US 5462972 A	31-10-1995
		JP 1053974 B	16-11-1989
		JP 1779799 C	13-08-1993
		JP 60163956 A	26-08-1985
		FR 2559158 A	09-08-1985
		US 4587308 A	06-05-1986

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターコード (参考)
C O 8 F 291/00		C O 8 F 291/00	
C O 8 J 3/24		C O 8 J 3/24	
// A O 1 G 7/00	6 O 2	A O 1 G 7/00	6 O 2 C

(72) 発明者 ハーレン, イェルク  
 ドイツ連邦共和国, クレフェルト デー  
 -47807, アルトミュールンフェルト  
 180

Fターム(参考) 4F070 AA03 AA26 AA29 AB11 AB13  
 AC39 AE08 GA08 GB06  
 4G066 AB05D AC07B AC13B AC16B  
 AC17B AC35B AD15B AE05B  
 AE06B BA20 BA38 CA43  
 DA07 DA11 DA12 DA13 EA05  
 EA20 FA01 FA07 FA33 FA34  
 FA37  
 4J026 AA03 AA30 AC30 BA25 BA28  
 BA32 BA36 BA39 BA40 BA41  
 BA50 BB03 BB04 BB09 DB02  
 DB08 DB12 DB13 DB16 EA08  
 FA03 GA06  
 4J100 AJ02P AJ03R AL66Q AL67Q  
 AL75Q AL92Q AM15R AM21P  
 AM21Q AM21R AM24Q AN13Q  
 AP07Q AQ19Q AQ20Q BA03Q  
 BA03R BA08Q BA31R BA32R  
 BA56P CA04 CA05 CA23  
 CA31 DA37 EA05 EA09 HA31  
 HA53 HB39 HB52 HC38 HC47  
 HC64 HE05 HE12 HG06 HG07  
 JA60